

LED

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-228204

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

---

(51)Int.Cl. H01M 4/86  
B01J 23/42

---

(21)Application number : 11-028245 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC  
IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.02.1999 (72)Inventor : MORITA JUNJI  
UCHIDA MAKOTO  
GYOTEN HISAAKI  
YASUMOTO EIICHI  
SUGAWARA YASUSHI  
HADO KAZUHITO  
OBARA HIDEO  
NISHIDA KAZUFUMI  
SAKAI OSAMU  
KANBARA TERUHISA  
ONO YUKIYOSHI  
TAKEBE YASUO

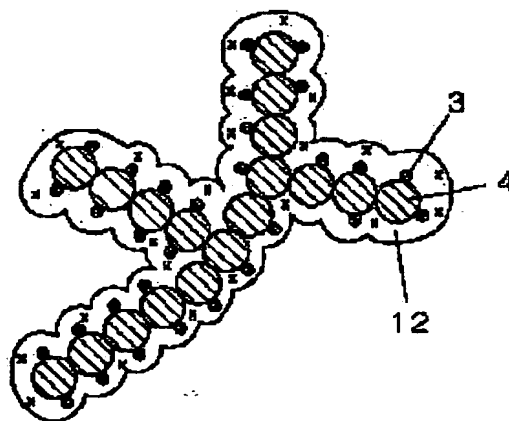
---

## (54) ELECTRODE FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid high-polymer fuel cell that can increase the reaction area inside the electrodes and exert relatively high performance by sufficiently and uniformly abutting a solid high polymer electrolyte on a catalyst in relation to a fuel cell provided with a solid high polymer electrolyte film and a pair of electrodes catching the solid high polymer electrolyte film and each having a catalyst reaction layer.

**SOLUTION:** This fuel cell is composed by employing electrodes each using a material having a diffusion layer of hydrogen ions on each surface of catalyst particles 3 or carriers of the catalyst particles 3. In particular, a silane compound containing a hydrogen ion dissociating functional group is chemically adsorbed on each of the surfaces of the catalyst fine particles or the catalyst carriers of a catalyst layer, and thereby, hydrogen ion channels are also formed in the catalyst inside the fine holes of the electrodes, so



that the solid high- polymer type fuel cell capable of increasing reaction areas inside the electrodes and exerting high discharging performance is realized.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the electrode for fuel cells characterized by said electrode having the diffusion layer of a hydrogen ion on the front face of the support of a catalyst particle or said catalyst particle in the fuel cell possessing the solid-state polyelectrolyte film and the electrode of the pair which has the catalytic-reaction layer which sandwiched said solid-state polyelectrolyte film.

[Claim 2] The electrode for fuel cells according to claim 1 characterized by forming the diffusion layer of a hydrogen ion in the front face of the support of a catalyst particle or said catalyst particle by joining a silane compound chemically.

[Claim 3] The electrode for fuel cells according to claim 1 characterized by having embellished the organic compound with a basic functional group on the front face of the support of a catalyst particle or said catalyst particle, and forming the diffusion layer of a hydrogen ion in it with said organic compound and solid electrolyte of hydrogen ion conductivity.

[Claim 4] A basic functional group is an electrode for fuel cells according to claim 3 characterized by having a nitrogen atom with an unshared electron pair.

[Claim 5] The organic compound with a basic functional group is an electrode for fuel cells according to claim 2 or 3 characterized by being a silane compound.

[Claim 6] A silane compound is an electrode for fuel cells according to claim 2 or 5 characterized by having the functional group which can dissociate a hydrogen ion.

[Claim 7] A silane compound is an electrode for fuel cells according to claim 2, 5, or 6 characterized by the thing of a hydrocarbon chain or a fluorocarbon chain for which it has a kind at least.

[Claim 8] The electrode for fuel cells according to claim 2, 5, 6, or 7 characterized by carrying out the chemical bond of a carbon particle or a carbon fiber, and the silane compound through at least one functional group chosen from a phenolic hydroxyl group, a carboxyl group, a lactone radical, a carbonyl group, a quinone radical, or an anhydrous carboxylic acid.

[Claim 9] At least one sort of charges of jointed material chosen from a catalyst particle, catalyst support, a carbon particle, or a carbon fiber by being immersed in the solvent containing a silane compound After making the front face of said charge of jointed material carry out chemisorption of the silane compound, by performing the chemical bond of the front face of said charge of jointed material, and the silicon atom in the molecule of said silane compound The manufacture

approach of the electrode for fuel cells according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 characterized by forming the diffusion layer of a hydrogen ion.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] It is related with the electrode which is the component of a polyelectrolyte mold fuel cell, and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the electrode which is the component of a polyelectrolyte mold fuel cell, the size of the area of the so-called three-phase zone which the pore used as the supply way of reactant gas, the solid-state polyelectrolyte of hydrogen ion conductivity, and the electrode material that is an electronic conductor form is one of the important factors which influence the discharge engine performance of a cell.

[0003] In order to increase this three-phase zone conventionally, the attempt which gives the layer which carried out mixed distribution of an electrode material and the solid-state polyelectrolyte to the interface of the film and a porous electrode has been made. For example, with the technique given in JP,62-61118,B and JP,62-61119,B, the mixture of the solution which distributed the solid-state polyelectrolyte, and a catalyst compound is applied on a solid-state poly membrane, and after carrying out a hotpress to an electrode material, the approach of returning a catalyst compound or the method of plastering after reduction and performing a hotpress is proposed.

[0004] Moreover, in JP,2-48632,B, after casting a porous electrode, the solution which distributed ion-exchange-membrane resin on the electrode is sprinkled, and the approach of carrying out the hotpress of this electrode and ion exchange membrane is proposed. Furthermore, in the powder which covered the solid-state polyelectrolyte with JP,3-184266,A on the macromolecule resin front face, and JP,3-295172,A, the approach of mixing the powder of a solid-state polyelectrolyte in an electrode is proposed. Moreover, in JP,5-36418,A, the approach of mixing a fluororesin with a solid-state polyelectrolyte, a catalyst, and carbon powder, forming, and using as an electrode is proposed. With the above technique, alcohols are used as a solution for forming a solid-state polyelectrolyte within an electrode.

[0005] moreover, with the technique of a publication, to U.S. Pat. No. 5211984 The solution which distributed a solid-state polyelectrolyte, a catalyst, and carbon powder in the shape of ink to this is created by using a glycerol or a

tetrabutylammonium salt as a solvent. After casting this on the film made from polytetrafluoroethylene (henceforth PTFE), The approach of imprinting on a solid-state polyelectrolyte film front face and the method of permuting the exchange group of the solid-state polyelectrolyte film by Na mold, applying the aforementioned ink-like dispersion liquid to the front face of the film, carrying out stoving above 125 degrees C, and permuting an exchange group by H mold again are reported.

[0006] On the other hand, in order to realize high power density which is the description of a polymer electrolyte fuel cell, the supply way (gas channel) of reactant gas is formed in an electrode catalyst bed, and it becomes important to raise transparency and diffusing power of gas. Then, repellents, such as a fluororesin, were added to the electrode catalyst bed, and the attempt which forms a gas channel has been made. For example, with the technique given in JP,5-36418,A, the approach of distributing and kneading PTFE powder and the carbon powder which supported the catalyst at a solid-state polyelectrolyte solution, and producing a catalyst bed is proposed. Moreover, with the technique of a publication, the electrode is proposed by JP,4-264367,A using the mixed liquor of the carbon powder and the colloid liquid of PTFE which supported the catalyst.

[0007] Furthermore, by J.Electroanal.Chem.197 No. (1986) 195 pages, the carbon powder given a water-repellent finish by PTFE and the carbon powder which supported the catalyst are mixed, and the gas diffusion electrode for the acid electrolytic solutions is proposed. On the other hand, in U.S. Pat. No. 5211984, producing the catalyst bed of an electrode only with a solid-state polyelectrolyte, a catalyst, and carbon powder, without using the above repellents is proposed.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, if the carbon powder which supported the catalyst in the solution which distributed the solid-state polyelectrolyte, and water repellents, such as a fluororesin, or the carbon powder given a water-repellent finish is added to coincidence, many solid-state polyelectrolytes will stick to water repellent or the carbon powder given a water-repellent finish. At this time, only that part changed into the condition with the uneven contact degree of a solid-state polyelectrolyte and a catalyst, and it had the fault that reaction area sufficient by the interface of an electrode and ion exchange membrane was not securable as a result.

[0009] Moreover, when the dispersion liquid using the solvent of alcohols were applied on the porosity substrate, or when the above-mentioned ink-like dispersion liquid were applied on a porosity substrate, since dispersion liquid invade or penetrated inside a substrate, it could not cast into a substrate surface part directly, but complicated processing techniques, such as an imprint, were needed for it. Furthermore, the complicated manufacturing technology which permutes a membranous exchange group repeatedly was needed for the film front face given in the above by the approach of applying ink-like dispersion liquid directly. Moreover, by the addition approach of the above-mentioned fluororesin, the catalyst particle was covered with the fluororesin too much, reaction area decreased, and it had the fault that a polarization property fell.

[0010] On the other hand, when the carbon powder of a publication given a water-

repellent finish by PTFE like a technique was used for the above-mentioned J.Electroanal.Chem.197 No. (1986) 195 page, the phenomenon in which surely a catalyst particle will be covered with PTFE was able to be controlled. However, examination of the existence of addition of the carbon powder given a water-repellent finish at the time of using a solid-state polyelectrolyte and the effectiveness by that rate of addition was not performed to this proposal. Furthermore, when the so-called flooding phenomenon happened and this drove the cell with high current density with the generation water which will be generated within a fuel cell if an electrode is produced with the carbon powder and solid-state polyelectrolyte which supported the catalyst, it had the fault that the electrical potential difference of a cell became low and became unstable.

[0011] This invention solves the above-mentioned technical problem, and by making homogeneity contact, the reaction area inside an electrode is increased and it aims a solid-state polyelectrolyte and a catalyst at enough and offering the manufacture approach of a polymer electrolyte fuel cell of demonstrating the higher engine performance.

[0012] Moreover, also when a hydrogen ion channel and a gas channel are formed, the gas penetrability of an electrode is raised and a cell is driven with high current density, without adding a fluororesin and covering a catalyst too much, it aims at offering the manufacture approach of a polymer electrolyte fuel cell of demonstrating the high engine performance.

[0013]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above technical problem, in the fuel cell with which the electrode for fuel cells of this invention possesses the solid-state polyelectrolyte film and the electrode of the pair which has the catalytic-reaction layer into which said solid-state polyelectrolyte film was inserted, said electrode is characterized by having the diffusion layer of a hydrogen ion on the front face of the support of a catalyst particle or said catalyst particle.

[0014] At this time, it is effective to have formed the diffusion layer of a hydrogen ion in the front face of the support of a catalyst particle or said catalyst particle by joining a silane compound chemically.

[0015] Moreover, it is effective to have embellished the organic compound with a basic functional group on the front face of the support of a catalyst particle or said catalyst particle, and to have formed the diffusion layer of a hydrogen ion in it with said organic compound and solid electrolyte of hydrogen ion conductivity.

[0016] As for a basic functional group, at this time, it is effective to have a nitrogen atom with an unshared electron pair.

[0017] Moreover, as for the organic compound with a basic functional group, it is effective that it is a silane compound.

[0018] As for a silane compound, at this time, it is desirable to have the functional group which can dissociate a hydrogen ion.

[0019] Moreover, a silane compound has the desirable thing of a hydrocarbon chain or a fluorocarbon chain for which it has a kind at least.

[0020] Moreover, it is effective to have carried out the chemical bond of a carbon particle or a carbon fiber, and the silane compound through at least one functional group chosen from a phenolic hydroxyl group, a carboxyl group, a lactone radical, a

carbonyl group, a quinone radical, or an anhydrous carboxylic acid.

[0021] Moreover, the manufacture approach of the electrode for fuel cells of this invention At least one sort of charges of jointed material chosen from a catalyst particle, catalyst support, a carbon particle, or a carbon fiber by being immersed in the solvent containing a silane compound After making the front face of said charge of jointed material carry out chemisorption of the silane compound, it is characterized by forming the diffusion layer of a hydrogen ion by performing the chemical bond of the front face of said charge of jointed material, and the silicon atom in the molecule of said silane compound.

[0022]

[Embodiment of the Invention] The hydrolysis nature machine of a silane compound is hydrolyzed with the moisture in a solution or air, and the adsorption moisture on the front face of a catalyst on the front face of the carbon material which is the support of a catalyst surface of metal or a catalyst. At this time, the aforementioned hydrolysis nature machine can change to an activity silanol group ( $\text{SiOH}$ ), can react with the oxide of a catalyst surface of metal, and the functional group on the front face of a carbon material, and can form firm association. A catalyst front face can be made to cover a hydrogen ion conductive layer in the shape of a single molecule by giving hydrogen ion dissociative functional groups, such as a sulfone radical and a carboxyl group, to this silane compound. And it becomes possible by covering this to a catalyst metal and a carbon carrier to form a single molecule-like hydrogen ion channel. A single molecule can be controlled from several nm to dozens of nm.

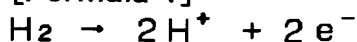
[0023] Generally, a polyelectrolyte shows gas supply ability for the electrode reaction of a fuel cell with the depth sufficient [ the divisor of 100nm ]. Therefore, the polyelectrolyte layer in this invention can maintain sufficient gas solubility, covers a catalyst front face like [ at the time of using the PTFE dispersion particle of the submicron order currently used from the former ], and does not bar supply of reactant gas.

[0024] The situation of the cross section of the electrode for fuel cells which is the example of this invention was shown in drawing 1 . In drawing 1 , since homogeneity is made to adsorb a polyelectrolyte layer to catalyst powder as mentioned above, it becomes possible to change into the condition of having stuck the particle 3, the carbon impalpable powder 4, and the polyelectrolyte 5 of a catalyst mutually at homogeneity, inside the catalyst bed 2 of an electrode 1.

[0025] The gas channel 7 which the hole between carbon powder 4 used as the supply way of oxidizing agent gas, such as fuel gas, such as hydrogen, or oxygen, forms by the configuration of such a catalyst bed 2, the hydrogen ion channel 8 which the polyelectrolyte layer 5 forms, and three channels of the electronic channel 6 which both carbon impalpable powder connects and forms can form efficiently very near the interior of the same catalyst bed. Nine in drawing is a gaseous diffusion layer, and 10 is the solid-state polyelectrolyte film.

[0026] At this time, it is [0027] in a hydrogen pole and an oxygen pole, respectively.

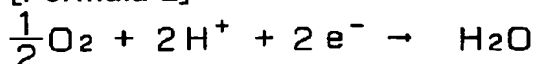
[Formula 1]





[0028]

[Formula 2]



[0029] It comes out and the shown reaction starts. If the electrode shown in drawing 1 is used at this time, supply of hydrogen and oxygen gas and transfer of a hydrogen ion and an electron will be smoothly [ that it is simultaneous and ] wide range, and will be performed, a reaction rate and reaction area will increase, and it will become possible to realize the polymer electrolyte fuel cell which demonstrates the higher discharge engine performance. [0030] Furthermore, since the size of a single molecule is sufficiently small, the polyelectrolyte molecule of hundreds of nm order currently used conventionally can cover the catalyst inside the pore to which it was not able to stick. For this reason, a hydrogen ion channel can be formed also in the catalyst inside pore, and it can be made to contribute to a reaction.

[0031] At this time, the water repellence of a giant-molecule layer can be further raised by giving a hydrocarbon chain to a silane compound by being able to raise the water repellence of a giant-molecule layer, and giving a fluorocarbon chain.

[0032] Moreover, when the end of a silane compound is permuted by  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$  radical, etc. and a hydrophilic property is raised, the water holding capacity of an electrode improves, for example, a fuel cell is operated by the low current consistency, an electrode maintains fixed water holding capacity also at the case where there is little generation water, or actuation, with the air of low humidification, and the high engine performance is obtained. And when water repellence is raised, a fuel cell is operated with high current density, the gaseous diffusion capacity of an electrode improves also to the case where there is much generation water, or actuation, with the air of high humidification, and the high engine performance is obtained.

[0033] Moreover, as shown in drawing 2, a hydrogen ion channel can be formed in a catalyst front face using a water-repellent silane compound with hydrogen ion dissociative a functional group and a hydrocarbon chain, and a gas channel can also be formed in a catalyst front face using a still stronger water-repellent silane compound with a fluorocarbon chain. If it is with this, it will become possible to realize the polymer electrolyte fuel cell in which a higher polarization property is shown in a high current density region. In addition, by covering a water-repellent silane compound with a fluorocarbon chain to the carbon powder which is not supporting the catalyst, the water-repellent monomolecular layer 11 can be formed, and the gas channel 7 can be formed, without reducing catalyst surface area.

[0034] Furthermore, by mixing a polyelectrolyte like "Nafion solution [ by the U.S. Aldrich chemical company ]" currently used from before with the polyelectrolyte layer used with the above configuration, from the catalyst inside pore to an electrolyte membrane front face, the continuous hydrogen ion channel can be formed, reaction area is large and a highly efficient electrode with small internal

resistance can be realized.

[0035] Moreover, the hydrolysis nature machine of a silane compound is hydrolyzed with the moisture in a solution or air, and the adsorption moisture on the front face of a catalyst on the front face of the carbon material which is the support of a catalyst surface of metal or a catalyst. At this time, the aforementioned hydrolysis nature machine can change to an activity silanol group ( $\text{SiOH}$ ), can react with the oxide of a catalyst surface of metal, and the functional group on the front face of a carbon material, and can form firm association. If the basic functional group which has the nitrogen atom which has unshared electron pairs, such as an amide group and an amine radical, in this silane compound is given to an end, the polyelectrolyte and interaction which have acid radicals, such as a sulfonic acid, can be occurred. At this time, a spasm polyelectrolyte layer can be strongly formed for a polyelectrolyte a top [ a single molecule front face ], i.e., the front face of catalyst support near. It enables this to form in a catalyst and a catalyst support front face the hydrogen ion channel which is a precise hydrogen ion conductive layer.

[0036] The basicity of the monomolecular layer which covered catalyst support, and the acid interaction of a polyelectrolyte depend this effectiveness on having made possible the thing of a catalyst metal made for a polyelectrolyte to exist in near more.

[0037] Moreover, it enabled improvement in catalyst effectiveness that the rate that a polyelectrolyte exists near the catalyst and covers a catalyst metal increases while the hydrogen ion channel which conveys effectively the hydrogen ion generated by catalytic reaction was formed.

[0038] Since the water repellence of a hydrocarbon chain is comparatively weak when the principal chain frame of the silane compound which forms a monomolecular layer is a hydrocarbon chain, the condition that the whole catalyst bed was smeared is taken. This shows that the water holding capacity of an electrode improved. That is, a fuel cell is operated by the low current consistency, an electrode maintains fixed water holding capacity also at the case where there is little generation water, or actuation, with the air of low humidification, and it is shown that the high engine performance is obtained.

[0039] On the other hand, its water repellence is high, and a hydrogen fluoride chain forms a monomolecular layer 71 using a silane compound with a hydrogen fluoride chain, and as shown in drawing 7, when what has a hydrogen fluoride chain as a polyelectrolyte (for example, the Asahi Glass deflection myon) is used, it can form a hydrophobic layer 73 between a monomolecular layer 71 and the polyelectrolyte layer 72 according to both water-repellent effectiveness. At this time, the water which exists in a hydrophobic layer 73 can maintain the effectiveness (flooding depressor effect) which further becomes easy to take out produced water out of a system, and humidifies the inside of an electrode in the suitable condition according to the water-repellent effectiveness of both the above-mentioned layers.

[0040] Thus, also when a macromolecule mold fuel cell is operated with high current density and the case where there is much generation water, and the air of high humidification are used, gaseous diffusion capacity sufficient in an electrode

can be demonstrated according to this water-repellent effectiveness, and the sufficiently high cell engine performance is obtained.

[0041] Moreover, a gas channel can be formed in a catalyst front face when the silane compound which can form a hydrogen ion channel in a catalyst front face, and has a hydrogen fluoride chain when a silane compound with a hydrocarbon chain is used is used. As mentioned above, by changing the principal chain frame of a silane compound, the property of the catalyst bed in an electrode can be doubled with a suitable actuation environment, and can be designed, and implementation of the macromolecule mold fuel cell which shows a high discharge property is enabled.

[0042] Hereafter, the fuel cell of this invention is described with reference to a drawing.

[0043]

[Example] (Example 1) As shown in drawing 3, the front face of the carbon particle 4 which supported the catalyst particle 3 which consists of platinum of the shape of a particle with a particle size of about 1nm – about 10nm 20% of the weight was made to carry out the adsorption reaction of the silane compound by chemisorption directly in nitrogen-gas-atmosphere mind, and the protective coat of the single molecule which consists of a silane compound was formed in it. n-hexane which dissolved by 1% of the weight of concentration as a silane compound using  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SiCl}_3$  (n is 25 or less positive number or more in ten) with a straight chain-like hydrocarbon chain was adjusted, and the carbon powder which supported the above-mentioned platinum particle to this was immersed.

[0044] The natural oxidation film is formed in the front face of the catalyst particle 3 at this time, and – OH radical and the oxide are contained here. Moreover, that to which surface functional groups, such as a phenolic hydroxyl group, a carboxyl group, a lactone radical, a carbonyl group, a quinone radical, and an anhydrous carboxylic acid, exist in the front face was used for the carbon powder 4. Then, the monolayer absorption film 12 with a silane compound was formed in the front face of the catalyst metal 3, and the front face of a carbon carrier 4 by the thickness of about 2nm – about 10nm by carrying out three –SiCl(s), – OH radical, other functional groups, an oxide, and a deHCl reaction. Moreover, it was possible by changing the molecular weight of a single molecule to have fabricated by the thickness of 1nm – about 100nm.

[0045] In addition, if the radical which has affinity to – OH radical or an oxide as an ingredient of chemisorption, for example,  $\text{**SiCl}$  radical etc., is included, it will not be limited to the silane compound used above.

[0046] Moreover, as shown in drawing 4, it is a silane compound containing for example, a sulfone radical, a carboxyl group, etc. as a hydrogen ion dissociative functional group.  $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2\text{Cl}$  (n: integer) and  $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOCH}_3$  (n: integer), This was able to be hydrolyzed and used using  $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2\text{Cl}$  (n: integer),  $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{COOCH}_3$  (n: integer), etc. By this approach, the monomolecular layer 13 of hydrogen ion conductivity was formed in the catalyst metal 3 and carbon carrier 4 front face.

[0047] (Example 2) In this example, the silane compound and  $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CF}_3$  which contain a fluorine in some straight chain-like hydrocarbon chains were

melted and used for the \*\*-like silicone oil (Shin-Etsu Chemical KF994), and the water-repellent monomolecular layer 11 was formed on the surface of the carbon carrier by the same approach as the approach shown in the above-mentioned example 1. When such a silane compound was used, the water repellence in an electrode could be improved and the gas channel which supplies reactant gas has been formed.

[0048]  $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}_3$  ( $m$  is or more 0 nine or less integer) was also able to be used as a silane compound which contains a fluorine in some hydrocarbon chains of the shape of \*\*\*\* and a straight chain.

[0049] (Example 3) In this example, the monomolecular layer 13 of hydrogen ion conductivity was formed in the catalyst metal 3 and carbon carrier 4 front face as a hydrogen ion dissociative functional group including the sulfone radical by using  $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2)_m-\text{SO}_3\text{H}$  (integer of  $n$  and  $m$  2 to 10) which are the silane compound which contains a fluorine in some straight chain-like hydrocarbon chains.

[0050] For example, a sulfone radical, a carboxyl group, etc. are included as \*\*\*\* and a hydrogen ion dissociative functional group. Considered as the silane compound which contains a fluorine in some straight chain-like hydrocarbon chains.  $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_m-\text{SO}_2\text{Cl}$  ( $n$  and  $m$  are an integer),  $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_m-\text{COOCH}_3$  ( $n$  and  $m$  are an integer), Using  $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_m-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2\text{Cl}$  ( $n$  and  $m$  are an integer) and  $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_m-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{COOCH}_3$  ( $m$  is an integer), even if it hydrolyzed this, effectiveness was able to be acquired.

[0051] (Example 1 of a comparison) The carbon impalpable powder 4 which made this and the platinum catalyst ultrafine particle 3 with a particle size of 1nm – about 10nm support 20% of the weight using the “5 % of the weight-Nafion solution” by the U.S. Aldrich chemical company for a comparison was created. After it mixed this carbon impalpable powder 4 and butanol and the ball mill distributed, the electrode 1 which carried out coating and formed the catalyst bed 2 on carbon paper (the Toray Industries make, TGP-H -120, 360 micrometers of thickness) was created.

[0052] (Evaluation 1) As above, the catalyst bed 2 was formed using the electrode catalyst powder indicated for the example 1, the example 2, the example 3, and the example of a comparison by carrying out coating of this on the carbon paper (the Toray Industries make, TGP-H -120, 360 micrometers of thickness) which is the gaseous diffusion layer 9, and this was made into the electrode 1. Thus, the produced electrode was arranged on the both sides of the Nafion film (the product made from Dupon, Nafion112) 10, the hotpress was performed, the electrode-electrolyte zygote was produced, and it examined by creating the measurement cell of the fuel cell which showed these cells to drawing 5 .

[0053] In drawing 5 , 10 is the solid-state polyelectrolyte film. 14 and 15 are a negative electrode and a positive electrode among drawing 5 , respectively. Although the addition of a solid-state polyelectrolyte made two poles 1.0 mg/cm<sup>2</sup> per appearance electrode surface product, the equivalent property was acquired in the range of 0.1 – 3.0 mg/cm<sup>2</sup>. Moreover, similarly the addition of platinum was made into 0.5 mg/cm<sup>2</sup> by the weight per electrode surface product.

[0054] the negative electrode 14 of these cells — hydrogen gas — a positive

electrode 15 — air — a sink and cell temperature — 80%, 75 degrees C and a fuel utilization rate were adjusted so that gas humidification might become 75 degrees C about hydrogen gas 30% and might become a 65-degree C dew-point about air in an air utilization rate, and the spark test of a cell was performed.

[0055] The cell created using the approach of examples 1 and 3 and the example of a comparison was set to A, B, and X, respectively, the carbon carrier which considered processing of an example 2 as the catalyst powder which the example 1 processed was mixed, and the cell which created the catalyst bed was set to C.

[0056] The current-voltage characteristic of the cells A, B, C, and X of the example of this invention and the example 1 of a comparison was shown in drawing 6 . Moreover, the cell voltage when making into 1000 mA/cm<sup>2</sup> the current density property when setting cell voltage to 850mV which is a reaction rate-limiting field, and current density of a cell was shown in Table 1.

[0057]

[Table 1]

電池名	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	電圧 (V)
A	48	0.55
B	50	0.64
C	50	0.66
X	9	0.29

[0058] In Table 1, when the current density when setting cell voltage to 850mV was seen, compared with the cells C of the example 1 of a comparison being 9 mA/cm<sup>2</sup>, the cells A, B, and C using the electrode of this example maintained \*\*\*\*\* of 48, 50, and 50 mA/cm<sup>2</sup>, respectively, and were the outstanding properties of about 5 times or more compared with the example of a comparison about this. I think that this reason is because the electrode of this invention has the reaction area of 5 times or more compared with the electrode of the example of a comparison.

[0059] Moreover, in the electrode of this invention, the single molecule of the macromolecule which has 1nm – about 100nm film Atsu was able to be formed. Since the size of a single molecule is sufficiently small, the catalyst inside the pore which was not able to stick to the polyelectrolyte molecule of hundreds of nm order, such as the conventional "Nafion solution" etc., can be covered, a hydrogen ion channel can be formed also in the catalyst inside pore, and I can make it contribute to a reaction, and think that high current density was obtained.

[0060] Moreover, compared with the cell C of the example of a comparison of the cell voltage when making current density into 1000 mA/cm<sup>2</sup> being 0.29V, as for Cells A, B, and C, 0.55, 0.64, 0.66V, and a high value were maintainable, respectively. As mentioned above, since the electrode of this invention has a large reaction area, this thinks that the high property was acquired as compared with the example of a comparison, also when it drives with high current density. Furthermore, by Cell B, since the monomolecular layer of hydrogen ion

conductivity itself contains a fluorine in some hydrocarbon chains, gas solubility is considered that it became possible to improve, the gas supply ability to a catalyst improved, and the property in a high current density field improved. Moreover, since the catalyst powder to which the monomolecular layer of hydrogen ion conductivity which the example 1 processed was made to stick by Cell C, and the carbon carrier which made the monomolecular layer containing a fluorine stick to some hydrocarbon chains of the shape of a straight chain of an example 2 were mixed and the catalyst bed was formed, the gas supply ability in a catalyst bed increases further, and I think that the property in a high current density field improved.

[0061] (Example 4) As shown in drawing 8, the front face of the carbon particle 82 which supported the catalyst particle 81 which consists of platinum of the shape of a particle with a particle size of about 1nm – about 10nm 20% of the weight was made to carry out the adsorption reaction of the silane compound by chemisorption directly in nitrogen-gas-atmosphere mind, and the protective coat of the single molecule which consists of a silane compound was formed in it. The ethanol solution which dissolved by 1% of the weight of concentration as a silane compound using  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  ( $n$  is ten or less positive number or more in two) with a straight chain-like hydrocarbon chain was adjusted, it was immersed and the carbon powder which supported the above-mentioned platinum particle to this was heated at 60 degrees C for 1 hour.

[0062] The natural oxidation film is formed in the front face of the catalyst particle 81 at this time, and  $-\text{OH}$  radical and the oxide are contained here. Moreover, that to which surface functional groups, such as a phenolic hydroxyl group, a carboxyl group, a lactone radical, a carbonyl group, a quinone radical, and an anhydrous carboxylic acid, exist in the front face was used for the carbon powder 82. Then, the monolayer absorption film 83 with a silane compound was formed in the front face of the catalyst metal 81, and the front face of a carbon carrier 82 by the thickness of about 2nm – about 10nm by carrying out three  $-\text{Si}(\text{OCH}_3)$ ,  $-\text{OH}$  radical, other functional groups, an oxide, and a dealcoholization reaction. Moreover, it was possible by changing the molecular weight of a single molecule to have fabricated by the thickness of 1nm – about 100nm.

[0063] In addition, if the radical which has affinity to  $-\text{OH}$  radical or an oxide as an ingredient of chemisorption, for example,  $^{**}\text{Si}(\text{OCH}_3)$ ,  $^{**}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  radical, etc. are included, it will not be limited to the silane compound used above.

[0064] Moreover, as shown in drawing 7,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$  ( $n$  is ten or less integer or more in two) which is a silane compound containing an amine radical as a basic functional group with the nitrogen atom which has an unshared electron pair was used. The monomolecular layer 83 was formed in carbon powder 82 front face by this approach. The hydrogen ion channel which forms the polyelectrolyte layer 84 precisely a catalyst metal and near the carbon carrier front face so that a monomolecular layer 83 may be covered, and furthermore performs hydrogen ion transportation effectively according to an operation of an end basic group was formed.

[0065] As a basic functional group which has the nitrogen atom which has an unshared electron pair in this example For example,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$  ( $n$ )

which is a silane compound containing an amide group or an amine radical It is ten or less integer and  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$  ( $m$  and  $n$ ) or more in two. They are ten or less integer and  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2$  ( $n$ ) or more in two. They are ten or less integer and  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(\text{CH}_2)_m-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ( $m$ ) or more in two. They are ten or less integer and  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ( $n$ ) or more in two. Ten or less integer and  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  ( $n$ ) ( $n$  is ten or less integer or more in two) was also able to be used or more by two.

[0066] (Example 5) In this example, it is using  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2)_m-\text{NH}_2$  (integer of  $n$  and  $m$  2 to 10) as what contains a fluorine in some hydrocarbon chains of the straight chain of the silane compound containing an amine radical as a basic functional group, and the straight chain formed the monomolecular layer 12 in the catalyst metal 3 and carbon carrier 4 front face like the thing of a hydrocarbon.

[0067] As a silane compound \*\*\*\*(ed) and used as what contains a fluorine in some hydrocarbon chains of a straight chain including an amine radical or an amide group  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2)_m-\text{NH}_2$  (integer of  $n$  and  $m$  2 to 10),  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2)_l-\text{NH}_2$  (integer of  $n$ ,  $m$ , and  $l$  2 to 7),  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2)_m-\text{N}_2$  (integer of  $n$  and  $m$  2 to 8) ( $\text{CH}_3$ ),  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2)_m-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2$  (integer of  $n$  and  $m$  2 to 7),  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2)_m-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (integer of  $n$  and  $m$  2 to 7) and  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2)_m-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  (integer of  $n$  and  $m$  2 to 7) were also able to be used.

[0068] (Example 2 of a comparison) The carbon impalpable powder 4 which made this and the platinum catalyst ultrafine particle 3 with a particle size of 1nm – about 10nm support 20% of the weight using the “5 % of the weight–Nafion solution” by the U.S. Aldrich chemical company for a comparison was created. After it mixed this carbon impalpable powder 4 and butanol and the ball mill distributed, the electrode 1 which carried out coating and formed the catalyst bed 2 on carbon paper (the Toray Industries make, TGP-H –120, 360 micrometers of thickness) was created.

[0069] (Evaluation 2) As above, the catalyst bed was formed using the electrode catalyst powder indicated for the example 4, the example 5, and the example 2 of a comparison by carrying out coating of this on the carbon paper (the Toray Industries make, TGP-H –120, 360 micrometers of thickness) which is a gaseous diffusion layer, and this was made into the electrode. Thus, the produced electrode was arranged on the both sides of the Nafion film (the product made from Dupon, Nafion112) 10, the hotpress was performed, the electrode–electrolyte zygote was produced, and it examined by creating the measurement cel of the fuel cell which showed these cells to drawing 4.

[0070] the negative electrode 14 of these cells — hydrogen gas — a positive electrode 15 — air — a sink and cell temperature — 80%, 75 degrees C and a fuel utilization rate were adjusted so that gas humidification might become 75 degrees C about hydrogen gas 30% and might become a 65-degree C dew-point about air in an air utilization rate, and the spark test of a cell was performed.

[0071] The cell created using the electrode created in examples 4 and 5 and the example 2 of a comparison was set to D (hydrocarbon chain type), E (hydrogen fluoride chain type), and Y (non-surface treatment mold), respectively.

[0072] The current-voltage characteristic of the cells D, E, and Y of the example of this invention and the example of a comparison was shown in drawing 9 . Moreover, the cell voltage when making drive current density of a cell into 300 mA/cm<sup>2</sup> which is low current consistencies, and 700 mA/cm<sup>2</sup> which is high current density was shown in Table 2.

[0073]

[Table 2]

電池名	電池電圧(mV)	
	i=300mA/cm <sup>2</sup>	i=700mA/cm <sup>2</sup>
D	770	670
E	750	690
Y	700	600

[0074] In Table 2, the cells D and E using the electrode of this invention have checked that a cell property became high as compared with the example Y of a comparison.

[0075] If the electrode of this invention is compared with the electrode proposed from the former which is an example of a comparison, although the amount of polyelectrolytes and the amount of platinum catalysts which are contained in an electrode are comparable That the property of Cells D and E improved from Cell Y A silane compound with a basic group covers a catalyst support front face, a monomolecular layer is formed, and this monomolecular layer thinks further that it is because more efficient hydrogen ion exchange was enabled by forming a precise polyelectrolyte layer near the catalyst support.

[0076] Moreover, in Table 2, the difference in the principal chain frame of a silane compound checked influencing a cell property. That is, when the drive current of a cell was high, especially the effectiveness of the cell by the electrode using the silane compound with which especially the effectiveness has a hydrophobic, powerful hydrogen fluoride chain greatly when the cell by the electrode using the silane compound which has a hydrocarbon chain with comparatively weak hydrophobicity has the low drive current of a cell was large.

[0077] Although surface treatment was performed to the carbon powder which is catalyst support in the above example, if it is the catalyst metal which has - OH radical and an oxide on a front face, the configuration of this invention can be used for the catalyst metal itself.

[0078]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the electrode of this invention has the surface diffusion function of a hydrogen ion in the front face of a catalyst particle or catalyst support, and is characterized by adsorbing a functional polymer. By making homogeneity by this adsorb a single molecule-like polyelectrolyte layer on the carbon front face on which the catalyst surface of metal and the catalyst are supported, and forming a hydrogen ion channel also in the catalyst inside pore, reaction area increases and it becomes possible to realize the polymer electrolyte fuel cell which demonstrates the higher discharge engine performance.



[0079] Moreover, by giving a hydrocarbon chain to a silane compound, the hydrophilic property of this macromolecule layer can be raised, for example, a fuel cell is operated by the low current consistency, an electrode maintains fixed water holding capacity also at the case where there is little generation water, or actuation, with the air of low humidification, and the high engine performance is obtained.

[0080] Furthermore, by giving a fluorocarbon chain, it becomes possible to raise the water repellence of this macromolecule layer, for example, a fuel cell is operated with high current density, the gaseous diffusion capacity of an electrode improves also to the case where there is much generation water, or actuation, with the air of high humidification, and the high engine performance is obtained.

[0081] Furthermore, since reaction area increases, the amount of the precious metal catalyst used for an electrode catalyst bed can be reduced conventionally, and there is also an advantage that the cost reduction effectiveness is expectable.

[0082] Moreover, it is characterized by the electrode of this invention adsorbing the functional polymer which has the surface diffusion function of a hydrogen ion in the front face of a catalyst particle or catalyst support. This functional polymer functions as a polyelectrolyte layer. The monomolecular layer as a functional polymer was formed using the silane compound which has a basic functional group in this formation. Thus, by the functional polymer with the surface diffusion function of a hydrogen ion, a precise polyelectrolyte layer is formed near the catalyst by embellishing the front face of catalyst support, and an efficient hydrogen ion channel and a gas channel are formed. The macromolecule mold fuel cell which demonstrates the high discharge engine performance by this was realizable.

[0083] Moreover, by using efficient hydrogen ion exchange ability, the fall of a discharge property was not able to be caused, reduction of the amount of precious metal catalysts used for an electrode catalyst bed was enabled, and reduction of cost was able to be aimed at.

[0084] Furthermore, the wettability of an electrode was controllable by choosing the skeletal structure of the silane compound which carries out surface qualification. Thereby, the optimal electrode catalyst for the drive conditions of a fuel cell was able to be created.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-228204

(P2000-228204A)

(43)公開日 平成12年8月15日(2000.8.15)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

H 0 1 M 4/86

H 0 1 M 4/86

B 4 G 0 6 9

B 0 1 J 23/42

B 0 1 J 23/42

M 5 H 0 1 8

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平11-28245

(22)出願日

平成11年2月5日(1999.2.5)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 森田 純司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池用電極及びその製造法

(57)【要約】

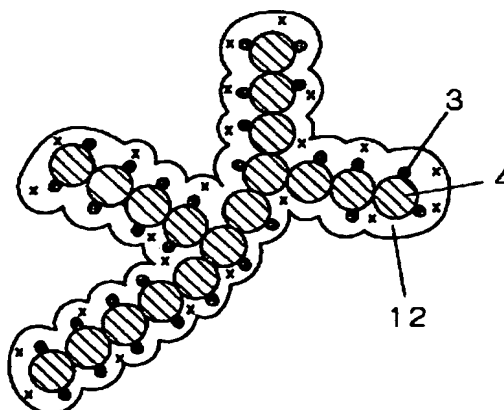
【課題】 固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜を挟んだ触媒反応層を有する一対の電極とを具備した燃料電池において、固体高分子電解質と触媒を十分にかつ均一に接触させることによって電極内部の反応面積を増大させ、より高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 触媒粒子もしくは前記触媒粒子の担体の表面に、水素イオンの拡散層を有するものをもちいた電極により燃料電池を構成する。特に、触媒層の触媒微粒子もしくは触媒担体表面に水素イオン解離性官能基を含むシラン化合物を化学吸着し、これで、電極の細孔内部の触媒にも水素イオンチャネルを形成することによって、反応面積が増大して、高い放電性能を発揮する固体高分子型燃料電池を実現する。

3 触媒粒子

4 炭素粒子

12 単分子吸着膜



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜を挟んだ触媒反応層を有する一対の電極とを具備した燃料電池において、前記電極は、触媒粒子もしくは前記触媒粒子の担体の表面に、水素イオンの拡散層を有することを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】 触媒粒子もしくは前記触媒粒子の担体の表面に、シラン化合物を化学的に接合することで、水素イオンの拡散層を形成したことを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用電極。

【請求項 3】 触媒粒子もしくは前記触媒粒子の担体の表面に、塩基性官能基を持つ有機化合物を修飾し、前記有機化合物と水素イオン伝導性の固体電解質とで水素イオンの拡散層を形成したことを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用電極。

【請求項 4】 塩基性官能基は、非共有電子対を持つ窒素原子を有することを特徴とする請求項 3 記載の燃料電池用電極。

【請求項 5】 塩基性官能基を持つ有機化合物は、シラン化合物であることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の燃料電池用電極。

【請求項 6】 シラン化合物は、水素イオンを解離することのできる官能基を有することを特徴とする請求項 2 または 5 記載の燃料電池用電極。

【請求項 7】 シラン化合物は、ハイドロカーボン鎖またはフルオロカーボン鎖の少なくとも一種を有することを特徴とする請求項 2、5 または 6 記載の燃料電池用電極。

【請求項 8】 フェノール性水酸基、カルボキシル基、ラクトン基、カルボニル基、キノン基または無水カルボン酸より選ばれる少なくとも 1 つの官能基を介して、炭素粒子もしくは炭素繊維と、シラン化合物とを化学結合したことを特徴とする請求項 2、5、6 または 7 記載の燃料電池用電極。

【請求項 9】 触媒粒子、触媒担体、炭素粒子または炭素繊維より選ばれる少なくとも 1 種の被接合材料を、シラン化合物を含有した溶媒に浸漬することで、前記被接合材料の表面にシラン化合物を化学吸着させた後、前記被接合材料の表面と、前記シラン化合物の分子中のシリコン原子との化学結合を行うことで、水素イオンの拡散層を形成することを特徴とする請求項 1、2、3、4 または 5 記載の燃料電池用電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 高分子電解質型燃料電池の構成要素である電極及びその製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 高分子電解質型燃料電池の構成要素である電極において、反応ガスの供給路となる細孔と、水素イオン導電性の固体高分子電解質と、電子導電体である

電極材料とが形成する、いわゆる三相界面の面積の大小は、電池の放電性能を左右する重要な因子の 1 つである。

【0003】 従来、この三相界面を増大させるために、電極材料と固体高分子電解質とを混合分散させた層を、膜と多孔質電極の界面に付与する試みがなされてきた。例えば、特公昭 62-61118 号公報、特公昭 62-61119 号公報に記載の技術では、固体高分子電解質を分散した溶液と、触媒化合物との混合物を固体高分子膜上に塗着し、電極材料とホットプレスした後触媒化合物を還元する方法、もしくは還元後塗着しホットプレスを行う方法が提案されている。

【0004】 また、特公平 2-48632 号公報では、多孔質電極を成型後、電極上にイオン交換膜樹脂を分散した溶液を散布し、この電極とイオン交換膜とをホットプレスする方法が提案されている。さらに、特開平 3-184266 号公報では高分子樹脂表面に固体高分子電解質を被覆した粉末、特開平 3-295172 号公報では固体高分子電解質の粉末を電極中に混合する方法が提案されている。また、特開平 5-36418 号公報では、固体高分子電解質と触媒と炭素粉末とフッ素樹脂を混合し、成膜して電極とする方法が提案されている。以上の技術では、電極内で固体高分子電解質を形成するための溶液として、アルコール類が用いられている。

【0005】 また、米国特許第 5211984 号に記載の技術では、グリセリンもしくはテトラブチルアンモニウム塩を溶媒として、これに固体高分子電解質と触媒と炭素粉末とをインク状に分散した溶液を作成し、これをポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFE という）製フィルム上に成型した後、固体高分子電解質膜表面に転写する方法や、固体高分子電解質膜の交換基を Na 型に置換し、その膜の表面に前記のインク状分散液を塗布して 125℃ 以上で加熱乾燥し、交換基を再度 H 型に置換する方法が報告されている。

【0006】 一方、固体高分子型燃料電池の特徴である高出力密度を実現するには、電極触媒層に反応ガスの供給路（ガスチャネル）を形成し、ガスの透過・拡散能を高めることが重要となる。そこでフッ素樹脂などの撥水材を電極触媒層に添加し、ガスチャネルを形成する試みがなされてきた。例えば特開平 5-36418 号公報に記載の技術では、PTFE 粉末と触媒を担持した炭素粉末とを、固体高分子電解質溶液に分散・混練して触媒層を作製する方法が提案されている。また、特開平 4-264367 号公報に記載の技術では、触媒を担持した炭素粉末と PTFE のコロイド液との混合液を用いて電極が提案されている。

【0007】 さらに J. Electroanal. Chem. 197 号（1986 年）の 195 頁では、PTFE により撥水処理した炭素粉末と触媒を担持した炭素粉末とを混合して、酸性電解液用のガス拡散電極が提案さ

れている。一方、米国特許第 5211984 号では、上記のような撥水材を用いずに固体高分子電解質と触媒と炭素粉末のみで電極の触媒層を作製することが提案されている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、固体高分子電解質を分散した溶液に、触媒を担持した炭素粉末と、フッ素樹脂等の撥水剤、あるいは撥水处理された炭素粉末とを同時に添加すると、撥水剤や撥水处理された炭素粉末に、固体高分子電解質が多く吸着する。このとき、その分だけ固体高分子電解質と触媒との接触度合いが不均一な状態となり、結果的に、電極とイオン交換膜との界面で、十分な反応面積が確保できないという欠点を有していた。

【0009】また、アルコール類の溶媒を用いた分散液を多孔質基板上に塗布した場合や、上記のインク状分散液を多孔質基板上に塗布した場合は、基板内部に分散液が侵入もしくは透過してしまうため、基板表面部分に直接に成型することができず、転写などの複雑な加工技術を必要とした。さらに上記に記載の膜表面にインク状分散液を直接塗布する方法では、膜の交換基を何度も置換する複雑な製造技術を必要とした。また、上記のフッ素樹脂の添加方法では、フッ素樹脂によって触媒微粒子が過剰に被覆されて反応面積が減少し、分極特性が低下するという欠点を有していた。

【0010】一方、上記の J. Electroanal. Chem. 197 号 (1986 年) 195 頁に記載の技術のように、PTFE により撥水处理した炭素粉末を用いると、確かに PTFE により触媒粒子が被覆されてしまうという現象を抑制することはできた。しかし、この提案には、固体高分子電解質を用いた場合の、撥水处理した炭素粉末の添加の有無や、その添加率による効果の検討が行われていなかった。さらに、触媒を担持した炭素粉末と固体高分子電解質のみで電極を作製すると、燃料電池内で発生する生成水により、いわゆるフラジリング現象が起こり、これにより高電流密度で電池を駆動すると、電池の電圧が低くなり、不安定になるという欠点を有していた。

【0011】本発明は上記の課題を解決するもので、固体高分子電解質と触媒とを十分かつ均一に接触させることにより、電極内部の反応面積を増大させ、より高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0012】また、フッ素樹脂を添加して触媒を過剰に被覆することなく、水素イオンチャネルとガスチャネルを形成し、電極のガス透過能を高め、高電流密度で電池を駆動したときも、高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池の製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するた

めに本発明の燃料電池用電極は、固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜を挟んだ触媒反応層を有する一対の電極とを具備した燃料電池において、前記電極は、触媒粒子もしくは前記触媒粒子の担体の表面に、水素イオンの拡散層を有することを特徴とする。

【0014】このとき、触媒粒子もしくは前記触媒粒子の担体の表面に、シラン化合物を化学的に接合することで、水素イオンの拡散層を形成したことが有効である。

【0015】また、触媒粒子もしくは前記触媒粒子の担体の表面に、塩基性官能基を持つ有機化合物を修飾し、前記有機化合物と水素イオン伝導性の固体電解質とで水素イオンの拡散層を形成したことが有効である。

【0016】このとき、塩基性官能基は、非共有電子対を持つ窒素原子を有することが有効である。

【0017】また、塩基性官能基を持つ有機化合物は、シラン化合物であることが有効である。

【0018】このとき、シラン化合物は、水素イオンを解離することのできる官能基を有することが望ましい。

【0019】また、シラン化合物は、ハイドロカーボン鎖またはフルオロカーボン鎖の少なくとも一種を有することが望ましい。

【0020】また、フェノール性水酸基、カルボキシル基、ラクトン基、カルボニル基、キノン基または無水カルボン酸より選ばれる少なくとも 1 つの官能基を介して、炭素粒子もしくは炭素繊維と、シラン化合物とを化学結合したことが有効である。

【0021】また、本発明の燃料電池用電極の製造方法は、触媒粒子、触媒担体、炭素粒子または炭素繊維より選ばれる少なくとも 1 種の被接合材料を、シラン化合物を含有した溶媒に浸漬することで、前記被接合材料の表面にシラン化合物を化学吸着させた後、前記被接合材料の表面と、前記シラン化合物の分子中のシリコン原子との化学結合を行うことで、水素イオンの拡散層を形成することを特徴とする。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】シラン化合物の加水分解性基を、触媒金属表面や触媒の担持体である炭素材料の表面で、溶液中あるいは空気中の水分、触媒表面の吸着水分により加水分解する。このとき、前記の加水分解性基は、活性なシラノール基 ( $\equiv \text{SiOH}$ ) に変化し、触媒金属表面の酸化物や炭素材料表面の官能基と反応し、強固な結合を形成することができる。このシラン化合物に、スルホン基やカルボキシル基などの水素イオン解離性官能基を持たせることにより、触媒表面に水素イオン導電層を単分子状に被覆させることができる。そして、これを触媒金属および炭素担体に被覆することにより、単分子状の水素イオンチャネルを形成することが可能となる。単分子は、数 nm から数十 nm に制御することが可能である。

【0023】一般に、高分子電解質は深さが、約数百 n

10

20

30

40

50

mまでは燃料電池の電極反応に十分なガス供給能を示す。従って、本発明における高分子電解質層は、十分なガス溶解性を保つことができ、従来から使用されているサブミクロンオーダーのPTFEディスパーション粒子を用いた場合のように、触媒表面を被覆して反応ガスの供給を妨げる事がない。

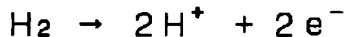
【0024】図1に本発明の実施例である燃料電池用電極の断面の様子を示した。図1において、上述のように触媒粉末に高分子電解質層を均一に吸着させるので、電極1の触媒層2の内部で、触媒の微粒子3と炭素微粉末4と高分子電解質5とを、相互に均一に密着した状態にすることが可能となる。

【0025】このような触媒層2の構成によって、水素などの燃料ガスもしくは酸素などの酸化剤ガスの供給路となる炭素粉末4相互の空孔が形成するガスチャネル7と、高分子電解質層5が形成する水素イオンチャネル8と、炭素微粉末相互が接続して形成する電子チャネル6の3つのチャネルが、同じ触媒層内部の極めて近傍に効率よく形成できる。図中9はガス拡散層、10は固体高分子電解質膜である。

【0026】このとき、水素極及び酸素極ではそれぞれ、

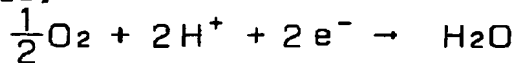
【0027】

【化1】



【0028】

【化2】



【0029】で示した反応がおこる。このとき、図1に示した電極を用いると、水素及び酸素ガスの供給と、水素イオン及び電子の伝達が、同時にかつスムーズに広範囲で行われ、反応速度と反応面積が増大し、より高い放電性能を発揮する固体高分子型燃料電池を実現することが可能となる。

【0030】さらに、単分子のサイズが十分小さいために、従来より使用されている数百nmオーダーの高分子電解質分子が、吸着できなかった細孔内部の触媒を被覆することができる。このため、細孔内部の触媒にも水素イオンチャネルを形成し、反応に寄与させることができる。

【0031】このとき、シラン化合物にヒドロカーボン鎖を持たせることにより、高分子層の撥水性を高める事ができ、また、フルオロカーボン鎖を持たせることにより、高分子層の撥水性を更に高めることができる。

【0032】また、シラン化合物の末端を、 $-\text{SO}_3\text{H}$ や $-\text{COOH}$ 基などで置換し、親水性を高めた場合には、電極の保水力が向上し、例えば燃料電池を低電流密度で作動し、生成水が少ない場合や低加湿の空気での作

動にも、電極が一定の保水力を保ち、高い性能が得られる。そして、撥水性を高めた場合には、例えば燃料電池を高電流密度で作動し、生成水が多い場合や高加湿の空気での作動にも、電極のガス拡散能力が向上し、高い性能が得られる。

【0033】また、図2に示したように、水素イオン解離性の官能基と、ヒドロカーボン鎖を持つ撥水性のシラン化合物を用いて触媒表面に水素イオンチャネルを形成し、フルオロカーボン鎖をもつ更に強い撥水性のシラン化合物を用いて触媒表面にガスチャネルを形成することもできる。これをもちいると、高電流密度域でより高い分極特性を示す固体高分子型燃料電池を実現することが可能となる。なお、フルオロカーボン鎖をもつ撥水性のシラン化合物を、触媒を担持していない炭素粉末に被覆することにより、撥水性の単分子層11を形成することができ、触媒表面積を低減することなくガスチャネル7を形成することができる。

【0034】さらに、以上の構成で用いた高分子電解質層と、従来より使用されている米国アルドリッチ・ケミカル社製“Nafion溶液”のような高分子電解質を混合することにより、細孔内部の触媒から電解質膜表面まで、連続した水素イオンチャネルが形成でき、反応面積が広く、内部抵抗の小さい高性能な電極を実現できる。

【0035】また、シラン化合物の加水分解性基を、触媒金属表面や触媒の担持体である炭素材料の表面で、溶液中あるいは空気中の水分、触媒表面の吸着水分により加水分解する。このとき、前記の加水分解性基は、活性なシラノール基( $\equiv\text{SiOH}$ )に変化し、触媒金属表面の酸化物や炭素材料表面の官能基と反応し、強固な結合を形成することができる。このシラン化合物にアミド基やアミン基などの、非共有電子対を有する窒素原子を持つ塩基性官能基を末端に持たせると、スルホン酸などの酸基を有する高分子電解質と相互作用を生起することができる。このとき、単分子表面上すなわち触媒担体の表面近傍に、高分子電解質を強く引きつけ高分子電解質層を形成することができる。これにより触媒及び触媒担体表面に緻密な水素イオン導電層である水素イオンチャネルを形成することが可能となる。

【0036】この効果は、触媒担体を被覆した単分子層の塩基性と、高分子電解質の酸性の相互作用が、触媒金属のより近くに高分子電解質を存在させることを可能にしたことによる。

【0037】また、高分子電解質が触媒近傍に存在し、触媒金属を被覆する割合が増加することは、触媒反応により生成した水素イオンの輸送を効果的に行う水素イオンチャネルが形成されると共に触媒効率の向上を可能にした。

【0038】単分子層を形成するシラン化合物の主鎖骨格が炭化水素鎖の場合、炭化水素鎖の撥水性は比較的弱

いので、触媒層全体が塗れた状態をとる。これは、電極の保水力が向上したことを示す。すなわち、燃料電池を低電流密度で作動させ生成水が少ない場合や低加湿の空気での作動にも、電極が一定の保水力を保ち、高い性能が得られることを示す。

【0039】一方、フッ化水素鎖は撥水性が高く、図7に示したように、フッ化水素鎖をもつシラン化合物を用いて単分子層71を形成し、高分子電解質としてフッ化水素鎖を持つもの（例えば、旭硝子製フレミオン）を用いた場合、両方の撥水効果により、単分子層71と高分子電解質層72との間に撥水層73を形成することができる。このとき、撥水層73に存在する水は、前述の両層の撥水効果により、さらに反応生成水を系外へ取り出しやすくなり、電極内を適当な状態で加湿する効果（フラジリング抑制効果）を維持することができる。

【0040】このように、高分子型燃料電池を高電流密度で作動させ、生成水が多い場合や高加湿の空気を用いたときも、この撥水効果により電極中では十分なガス拡散能力が発揮することができ、充分高い電池性能が得られる。

【0041】また、炭化水素鎖を持つシラン化合物を用いた場合は、触媒表面に水素イオンチャネルを形成することができ、また、フッ化水素鎖を持つシラン化合物を用いた場合は、触媒表面にガスチャネルを形成することができる。以上のように、シラン化合物の主鎖骨格を変えることで、電極中の触媒層の特性を適当な作動環境に合わせ設計することができ、高い放電特性を示す高分子型燃料電池の実現を可能とする。

【0042】以下、本発明の燃料電池について図面を参照して述べる。

【0043】

【実施例】（実施例1）図3に示したように、粒径約1nm～10nm程度の粒子状の白金よりなる触媒粒子3を、20重量%担持した炭素粒子4の表面に、窒素ガス雰囲気中で直接に化学吸着によりシラン化合物を吸着反応させて、シラン化合物よりなる単分子の保護膜を形成した。シラン化合物としては、直鎖状のヒドロカーボン鎖を持つ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SiCl}_3$ （ $n$ は10以上で25以下の正数）を用い、1重量%の濃度で溶解した $n$ -ヘキサンを調整し、これに前述の白金粒子を担持した炭素粉末を浸漬した。

【0044】このとき触媒粒子3の表面には、自然酸化膜が形成されており、ここには-OH基や酸化物が含まれている。また、炭素粉末4は、その表面に、フェノール性水酸基、カルボキシル基、ラクトン基、カルボニル基、キノン基、無水カルボン酸などの表面官能基が存在するものを用いた。そこで、 $-\text{SiCl}_3$ 基、-OH基や、その他の官能基や酸化物と脱HCl反応をすることで、シラン化合物による単分子吸着膜12を、触媒金属3の表面と、炭素担体4の表面とに、約2nm～10nm

m程度の厚みで形成した。また、単分子の分子量を変えることにより、1nm～100nm程度の厚みで成形することが可能であった。

【0045】なお、化学吸着の材料としては、-OH基や酸化物に対して結合性を有する基、例えば $\equiv\text{SiCl}$ 基等を含んでいれば、上記で用いたシラン化合物に限定されるものではない。

【0046】また、図4に示したように、水素イオン解離性官能基として、例えばスルホン基やカルボキシル基などを含むシラン化合物である、 $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_2\text{Cl}$ （ $n$ :整数）や、 $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOCH}_3$ （ $n$ :整数）、 $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2\text{Cl}$ （ $n$ :整数）、 $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{COOCH}_3$ （ $n$ :整数）等を用い、これを加水分解して用いることができた。この方法により、水素イオン導電性の単分子層13を触媒金属3および炭素担体4表面に形成した。

【0047】（実施例2）本実施例では、直鎖状のヒドロカーボン鎖の一部にフッ素を含むシラン化合物、 $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CF}_3$ を、還状シリコンオイル（信越化学工業製KF994）に溶かして用い、前述の実施例1で示した方法と同じ方法で、撥水性の単分子層11を炭素担体の表面に形成した。このようなシラン化合物を用いると、電極内の撥水性を向上でき、反応ガスを供給するガスチャネルを形成できた。

【0048】なを、直鎖状のヒドロカーボン鎖の一部にフッ素を含むシラン化合物として、 $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}_3$ （ $m$ は0以上9以下の整数）を用いることもできた。

【0049】（実施例3）本実施例では、水素イオン解離性官能基として、スルホン基を含み、直鎖状のヒドロカーボン鎖の一部にフッ素を含むシラン化合物である、 $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2)_m-\text{SO}_3\text{H}$ （ $n, m$ は2から10の整数）を用いることにより、水素イオン導電性の単分子層13を触媒金属3および炭素担体4表面に形成した。

【0050】なを、水素イオン解離性官能基として、例えばスルホン基やカルボキシル基などを含み、直鎖状のヒドロカーボン鎖の一部にフッ素を含むシラン化合物とした、 $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_m-\text{SO}_2\text{Cl}$ （ $n, m$ は整数）、 $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_m-\text{COOCH}_3$ （ $n, m$ は整数）、 $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_m-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{SO}_2\text{Cl}$ （ $n, m$ は整数）、 $\text{SiCl}_3-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_m-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{COOCH}_3$ （ $m$ は整数）を用い、これを加水分解しても効果を得ることができた。

【0051】（比較例1）比較のために米国アルドリッチ・ケミカル社製の”5重量%-NaFion溶液”を

10

20

30

40

50

用い、これと粒径 1 nm～10 nm 程度の白金触媒超微粒子 3 とを、20 重量%担持させた炭素微粉末 4 を作成した。この炭素微粉末 4 とブタノールとを混合し、ボールミルで分散した後、カーボンペーパー（東レ製、TGP-H-120、膜厚 360 μm）上に、塗工し触媒層 2 を形成した電極 1 を作成した。

【0052】（評価 1）以上の通り、実施例 1、実施例 2、実施例 3 及び比較例に記載した電極触媒粉末を用い、これをガス拡散層 9 であるカーボンペーパー（東レ製、TGP-H-120、膜厚 360 μm）上に、塗工すること

で触媒層 2 を形成し、これを電極 1 とした。このようにして作製した電極を Nafion 膜（Dupon 製、Nafion 112）10 の両側に配してホットプレスを行い電極－電解質接合体を作製し、これらの単電池を図 5 に示した燃料電池の測定セルを作成して試験を行った。

【0053】図 5 において、10 は固体高分子電解質膜である。図 5 中、14 および 15 はそれぞれ負極及び正極である。固体高分子電解質の添加量は、両極とも見かけ電極面積当たり 1.0 mg/cm<sup>2</sup> としたが、0.1\*20

電池名	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	電圧 (V)
A	48	0.55
B	50	0.64
C	50	0.66
X	9	0.29

【0058】表 1 において、電池電圧を 850 mV としたときの電流密度をみると、比較例 1 の電池 C は 9 mA/cm<sup>2</sup> であるのに比べ、本実施例の電極を用いた電池 A、B、C は、それぞれ 48、50、50 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度を維持し、これを比較例と比べると約 5 倍以上のすぐれた特性であった。この理由は、本発明の電極は比較例の電極に比べて、5 倍以上の反応面積を持つことによるものと考ええる。

【0059】また、本発明の電極では、1 nm～100 nm 程度の膜厚を有する高分子の単分子を形成することができた。単分子のサイズが十分小さいために、従来の”Nafion 溶液”などのような数百 nm オーダーの高分子電解質分子が吸着できなかった細孔内部の触媒を被覆することができ、細孔内部の触媒にも水素イオンチャネルを形成し、反応に寄与させることができ、高い電流密度が得られたと考える。

【0060】また、電流密度を 1000 mA/cm<sup>2</sup> としたときの電池電圧は、比較例の電池 C が 0.29 V であるのと比べて、電池 A、B、C は、それぞれ 0.55、0.64、0.66 V と、高い値を維持することが

\*～3.0 mg/cm<sup>2</sup> の範囲では同等の特性が得られた。また、白金の添加量は、同じく電極面積当たりの重量で 0.5 mg/cm<sup>2</sup> とした。

【0054】これらの単電池の負極 14 に水素ガスを正極 15 に空気を流し、電池温度を 75℃、燃料利用率を 80%、空気利用率を 30%、ガス加湿は水素ガスを 75℃、空気を 65℃の露点になるように調整し、電池の放電試験を行った。

【0055】実施例 1、3 および比較例の方法を用いて作成した単電池をそれぞれ A、B および X とし、実施例 1 の処理した触媒粉末と実施例 2 の処理をした炭素担体を混合して、触媒層を作成した単電池を C とした。

【0056】図 6 に本発明の実施例および比較例 1 の電池 A、B、C および X の電流－電圧特性を示した。また、電池電圧を反応律速領域である 850 mV としたときの電流密度特性と、電池の電流密度を 1000 mA/cm<sup>2</sup> としたときの電池電圧を表 1 に示した。

【0057】

【表 1】

できた。これは、上記のように本発明の電極は、反応面積が大きいと、高い電流密度で駆動したときも比較例と比較して高い特性が得られたものと考ええる。さらに、電池 B では、水素イオン導電性の単分子層自身がハイドロカーボン鎖の一部にフッ素を含むために、ガス溶解性を向上することが可能となり、触媒へのガス供給能が向上し、高電流密度領域での特性が向上したと考える。また、電池 C では、実施例 1 の処理した水素イオン導電性の単分子層を吸着させた触媒粉末と、実施例 2 の直鎖状のハイドロカーボン鎖の一部にフッ素を含む単分子層を吸着させた炭素担体とを混合して、触媒層を形成したために、さらに触媒層におけるガス供給能が増大し、高電流密度領域における特性が向上したと考える。

【0061】（実施例 4）図 8 に示したように、粒径約 1 nm～10 nm 程度の粒子状の白金よりなる触媒粒子 81 を、20 重量%担持した炭素粒子 82 の表面に、窒素ガス雰囲気中で直接に化学吸着によりシラン化合物を吸着反応させて、シラン化合物よりなる単分子の保護膜を形成した。シラン化合物としては、直鎖状のハイドロカーボン鎖を持つ CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、

( $n$ は2以上で10以下の正数)を用い、1重量%の濃度で溶解したエタノール溶液を調整し、これに前述の白金粒子を担持した炭素粉末を浸漬し、60℃で1時間加熱した。

【0062】このとき触媒粒子81の表面には、自然酸化膜が形成されており、ここには-OH基や酸化物が含まれている。また、炭素粉末82は、その表面に、フェノール性水酸基、カルボキシル基、ラクトン基、カルボニル基、キノン基、無水カルボン酸などの表面官能基が存在するものを用いた。そこで、 $-Si(OCH_3)_3$ 基、  
10  $-OH$ 基や、その他の官能基や酸化物と脱アルコール反応をすることで、シラン化合物による単分子吸着膜83を、触媒金属81の表面と、炭素担体82の表面とに、約2nm~10nm程度の厚みで形成した。また、単分子の分子量を変えることにより、1nm~100nm程度の厚みで成形することが可能であった。

【0063】なお、化学吸着の材料としては、 $-OH$ 基や酸化物に対して結合性を有する基、例えば $\equiv Si(OCH_3)_3$ 、 $\equiv Si(OC_2H_5)_3$ 基等を含んでいれば、上記で用いたシラン化合物に限定されるものではない。

【0064】また、図7に示したように、非共有電子対を有する窒素原子を持つ塩基性官能基として、アミン基を含むシラン化合物である、 $-Si(OCH_3)_3-(CH_2)_n-NH_2$  ( $n$ は、2以上で10以下の整数)を用いた。この方法により、単分子層83を炭素粉末82表面に形成した。さらに末端塩基性基の作用により、単分子層83を被覆するように高分子電解質層84を、触媒金属および炭素担体表面近傍に緻密に形成し、水素イオン輸送を効果的に行う、水素イオンチャンネルを形成した。

【0065】本実施例では、非共有電子対を有する窒素原子を持つ塩基性官能基として、例えばアミド基やアミン基を含むシラン化合物である、 $-Si(OCH_3)_3-(CH_2)_n-NH_2$  ( $n$ は、2以上で10以下の整数)、 $-Si(OCH_3)_3-(CH_2)_m-NH-(CH_2)_n-NH_2$  ( $m, n$ は、2以上で10以下の整数)、 $-Si(OCH_3)_3-(CH_2)_n-(C_6H_4)-NH_2$  ( $n$ は、2以上で10以下の整数)、 $-Si(OCH_3)_3-(CH_2)_m-N(CH_3)_2$  ( $m$ は、2以上で10以下の整数)、 $-Si(OCH_3)_3-(CH_2)_n-(C_6H_4)-N(CH_3)_2$  ( $n$ は、2以上で10以下の整数)、 $-Si(OC_2H_5)_3-(CH_2)_n-N(CH_2CH_2OH)_2$  ( $n$ は、2以上で10以下の整数)を用いることもできた。

【0066】(実施例5)本実施例では、塩基性官能基として、アミン基を含むシラン化合物の直鎖の炭化水素鎖の一部に、フッ素を含むものとして、 $-Si(OCH_3)_3-(CH_2)_n-(CF_2)_m-NH_2$  ( $n, m$ は2から10の整数)を用いることで、直鎖が炭化水素のものと  
同様に単分子層12を触媒金属3および炭素担体4表面

に形成した。

【0067】なを、使用するシラン化合物として、アミン基やアミド基を含むに、直鎖の炭化水素鎖の一部にフッ素を含むものとして、 $-Si(OCH_3)_3-(CH_2)_n-(CF_2)_m-NH_2$  ( $n, m$ は2から10の整数)、 $-Si(OCH_3)_3-(CH_2)_m-NH-(CH_2)_n-(CF_2)_l-NH_2$  ( $n, m, l$ は2から7の整数)、 $-Si(OCH_3)_3-(CH_2)_n-(CF_2)_m-N(C_6H_5)_2$  ( $n, m$ は2から8の整数)、 $-Si(OCH_3)_3-(CH_2)_n-(CF_2)_m-(C_6H_4)-NH_2$  ( $n, m$ は2から7の整数)、 $-Si(OCH_3)_3-(CH_2)_n-(CF_2)_m-(C_6H_4)-N(CH_3)_2$  ( $n, m$ は2から7の整数)、 $-Si(OC_2H_5)_3-(CH_2)_n-(CF_2)_m-N(CH_2CH_2OH)_2$  ( $n, m$ は2から7の整数)を用いることもできた。

【0068】(比較例2)比較のために米国アルドリッチ・ケミカル社製の”5重量%-Nafion溶液”を用い、これと粒径1nm~10nm程度の白金触媒超微粒子3とを、20重量%担持させた炭素微粉末4を作成した。この炭素微粉末4とブタノールとを混合し、ボールミルで分散した後、カーボンペーパー(東レ製、TGP-H-120、膜厚360μm)上に、塗工し触媒層2を形成した電極1を作成した。

【0069】(評価2)以上の通り、実施例4、実施例5及び比較例2に記載した電極触媒粉末を用い、これをガス拡散層であるカーボンペーパー(東レ製、TGP-H-120、膜厚360μm)上に、塗工することで触媒層を形成し、これを電極とした。このようにして作製した電極をNafion膜(Dupont製、Nafion112)10の両側に配してホットプレスを行い電極-電解質接合体を作製し、これらの単電池を図4に示した燃料電池の測定セルを作成して試験を行った。

【0070】これらの単電池の負極14に水素ガスを正極15に空気を流し、電池温度を75℃、燃料利用率を80%、空気利用率を30%、ガス加湿は水素ガスを75℃、空気を65℃の露点になるように調整し、電池の放電試験を行った。

【0071】実施例4、5および比較例2で作成した電極を用い作成した電池をそれぞれD(炭化水素鎖型)、E(フッ化水素鎖型)およびY(非表面処理型)とした。

【0072】図9に本発明の実施例および比較例の電池D、EおよびYの電流-電圧特性を示した。また、電池の駆動電流密度を、低電流密度である300mA/cm<sup>2</sup>と、高電流密度である700mA/cm<sup>2</sup>としたときの電池電圧を表2に示した。

【0073】

【表2】



電池名	電池電圧(mV)	
	$i=300\text{mA}/\text{cm}^2$	$i=700\text{mA}/\text{cm}^2$
D	770	670
E	750	690
Y	700	600

【0074】表2において、本発明の電極を用いた電池D、Eは、比較例Yと比較し、電池特性が高くなることが確認できた。

【0075】本発明の電極と、比較例である従来より提案された電極とを比べると、電極に含まれる高分子電解質量、白金触媒量が、同程度であるにも関わらず、電池D、Eが電池Yより特性が向上したのは、塩基性基を持つシラン化合物が触媒担体表面を被覆し、単分子層を形成し、この単分子層が、さらに触媒担体近傍に緻密な高分子電解質層を形成することで、より高効率な水素イオン交換を可能にしたことによるものと考えられる。

【0076】また、表2において、シラン化合物の主鎖骨格の違いが、電池特性に影響することを確認した。即ち、比較的疎水性が弱い炭化水素鎖を有するシラン化合物を用いた電極による電池は、電池の駆動電流が低いとき、特にその効果が大きく、また、疎水性の強いフッ化水素鎖を有するシラン化合物を用いた電極による電池は、電池の駆動電流が高いとき、特にその効果が大きいものであった。

【0077】以上の実施例では、触媒担体である炭素粉末に表面処理を行ったが、表面に-OH基や酸化物を有する触媒金属であれば、本発明の構成は、触媒金属自体にも利用できる。

【0078】

【発明の効果】以上のように、本発明の電極は、触媒粒子もしくは触媒担体の表面に水素イオンの表面拡散機能を持ち、機能性高分子を吸着したことを特徴とする。これにより、触媒金属表面や触媒の担持されている炭素表面に単分子状の高分子電解質層を均一に吸着させ、細孔内部の触媒にも水素イオンチャンネルを形成することによって、反応面積が増大して、より高い放電性能を発揮する固体高分子型燃料電池を実現することが可能となる。

【0079】また、シラン化合物にハイドロカーボン鎖を持たせることによってこの高分子層の親水性を高める事ができ、例えば燃料電池を低電流密度で作動し、生成水が少ない場合や低加湿の空気での作動にも、電極が一定の保水力を保ち、高い性能が得られる。

【0080】さらに、フルオロカーボン鎖を持たせることによってこの高分子層の撥水性を高めることが可能となり、例えば燃料電池を高電流密度で作動し、生成水が多い場合や高加湿の空気での作動にも、電極のガス拡散能力が向上し、高い性能が得られる。

【0081】さらに、反応面積が増大するために電極触媒層に用いる貴金属触媒の使用量を従来よりも減らすことができ、コスト低減効果が期待できるという利点もある。

【0082】また、本発明の電極は、触媒粒子もしくは触媒担体の表面に水素イオンの表面拡散機能を持つ、機能性高分子を吸着したことを特徴とする。この機能性高分子は、高分子電解質層として機能する。この形成には、塩基性官能基を持つシラン化合物を用い、機能性高分子としての単分子層を形成した。このように、水素イオンの表面拡散機能を持つ機能性高分子で、触媒担体の表面を修飾することで触媒近傍に緻密な高分子電解質層を形成し、効率的な水素イオンチャンネルとガスチャンネルを形成する。これにより、高い放電性能を発揮する高分子型燃料電池を実現することができた。

【0083】また、高効率の水素イオン交換能を利用することで、放電特性の低下を起こさず、電極触媒層に用いられる貴金属触媒量の低減を可能とし、コストの低減を図ることができた。

【0084】さらに、表面修飾するシラン化合物の骨格構造を選択することで、電極の濡れ性を制御することができた。これにより、燃料電池の駆動条件に最適な、電極触媒を作成することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例における電極の断面を示した概略図

【図2】本発明の第2の実施例における電極の断面を示した概略図

【図3】本発明の第1と第2の実施例における単分子膜を吸着した触媒微粒子もしくは触媒担体の断面を示した概念図

【図4】本発明の第1と第2の実施例における吸着単分子膜の概念を示した図

【図5】本発明の第1、第2及び第3の実施例の電極を用いて構成した燃料電池の模式断面を示した図

【図6】本発明の第1、第2及び第3の実施例の電極を用いて構成した燃料電池の特性を示した図

【図7】本発明の第1と第2の実施例における触媒担体表面を拡大した概念図

【図8】本発明の第1と第2の実施例における単分子膜を吸着した触媒微粒子もしくは触媒担体の断面を示した概念図

【図9】本発明の第1、第2の実施例の電極を用いて構成した燃料電池の特性を示した図

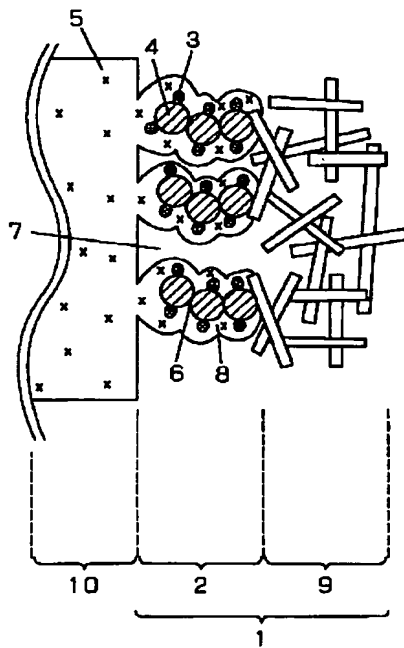
【符号の説明】

- 1 電極
- 2 触媒層
- 3 触媒粒子
- 4 炭素粉末
- 5 高分子電解質
- 6 電子チャンネル

- \* 7 ガスチャンネル
- 8 水素イオンチャンネル
- 9 ガス拡散層
- 10 固体高分子電解質膜
- 11 撥水性の単分子層
- 12 単分子吸着膜
- 13 水素イオン導電性の単分子層
- 14 負極
- \* 15 正極

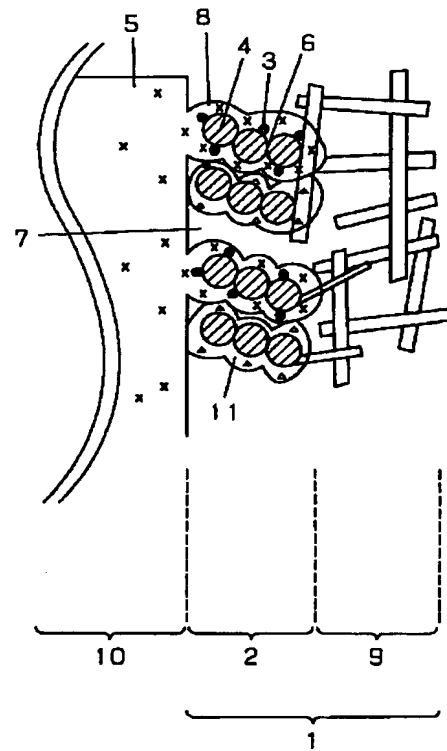
【図1】

- 1 電極
- 2 触媒層
- 3 触媒粒子
- 4 炭素粒子
- 5 高分子電解質
- 6 電子チャンネル
- 7 ガスチャンネル
- 8 水素イオンチャンネル
- 9 ガス拡散層
- 10 固体高分子電解質膜



【図2】

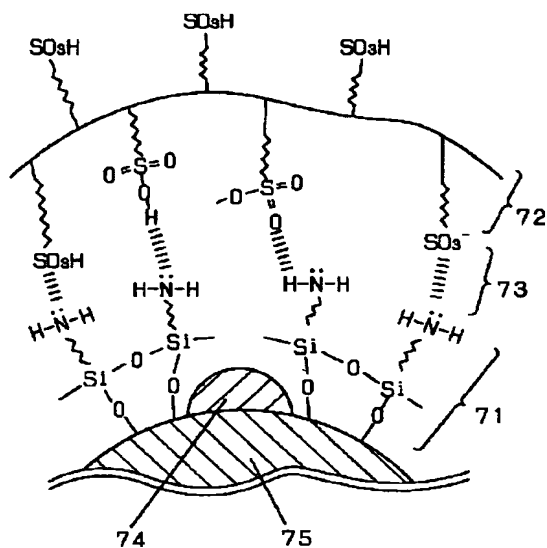
- 11 撥水性の単分子層





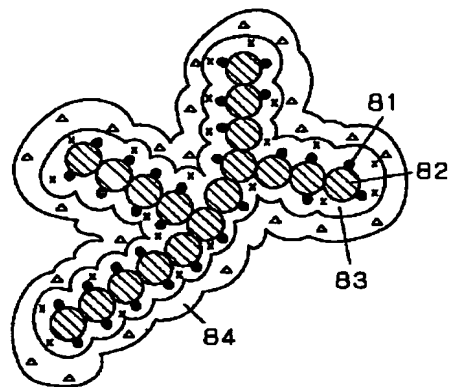
【図7】

- 71 単分子吸着膜  
72 高分子電解質層  
73 撥水層  
74 触媒粒子  
75 炭素粒子

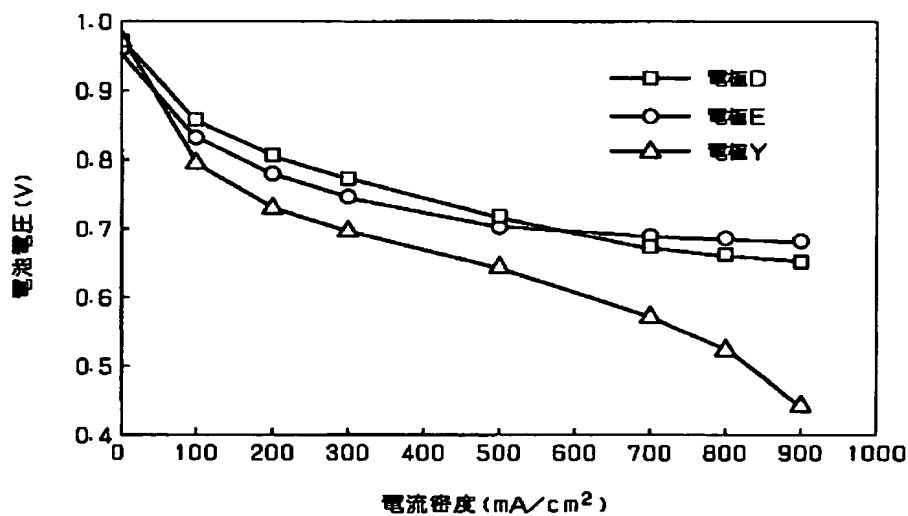


【図8】

- 81 触媒粒子  
82 炭素粒子  
83 単分子吸着膜  
84 高分子電解質層



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 行天 久朗  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 安本 栄一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 菅原 靖  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 羽藤 一仁  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 小原 英夫  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 西田 和史  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 酒井 修  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 神原 輝壽  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 小野 之良  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 武部 安男  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム (参考) 4G069 AA03 AA08 BA08A BB08A  
BB08B BC75B BE05A BE32A  
BE34A CC32 EB18Y FA03  
FB13  
5H018 AA06 AS02 BB05 BB12 BB16  
DD05 DD08 EE01 EE05 EE11  
EE16 EE17 EE18